

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-172005

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/08
G03G 15/09

(21)Application number : 10-342840

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 02.12.1998

(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSHI
OMURA TAKESHI
OSHIBA TOMOMI
SHIRASE AKIZO

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ITS PRODUCTION AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic charge image developing toner adaptable to requirements for the increase of the resolution of an image, uniform in shape and having a small particle diameter and to stably form a high resolution image using the toner over a long period of time.

SOLUTION: The toner consists essentially of a resin and a colorant, has 3-9 μm volume average particle diameter and an ellipticity represented by the equation (ellipticity)=(minor axis diameter of ellipse)/(major axis diameter of ellipse) in the range of 0.50-0.85 and contains $\geq 60\%$ by number of toner particles whose ellipticity is in the range of 0.60-0.80.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.04.2005
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-009368
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 19.05.2005
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-172005
(P2000-172005A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| G 0 3 G 9/08 | | G 0 3 G 9/08 | 2 H 0 0 5 |
| 9/087 | | 15/09 | Z 2 H 0 3 1 |
| 15/08 | 5 0 7 | 9/08 | 3 8 1 2 H 0 7 7 |
| 15/09 | | 15/08 | 5 0 7 L |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-342840

(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998. 12. 2)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 大柴 知美

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーとその製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 画像の高解像度化への要求に適合した、形状が均一でありしかも小粒径な静電荷像現像用トナーと、これを用いた高解像度を安定に且つ長期に亘って形成することができる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径が3～9 μmであり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が0.50～0.85の範囲内にあり、且つ0.60～0.80の範囲の形状のものが60個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。
楕円の比率＝(楕円の短軸)／(楕円の長軸)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50 \sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60 \sim 0.80$ の範囲の形状のものが 60 個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

楕円の比率 = (楕円の短軸) / (楕円の長軸)

【請求項 2】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に接触させて顕像化する画像形成方法において、該現像剤は少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーを含んでなり、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50 \sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60 \sim 0.80$ の範囲の形状のものが 60 個数%以上であるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

楕円の比率 = (楕円の短軸) / (楕円の長軸)

【請求項 3】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に非接触状態で対向させて静電荷像現像用トナーのみを飛翔させて顕像化する画像形成方法において、該現像剤は少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーを含んでなり、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50 \sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60 \sim 0.80$ の範囲の形状のものが 60 個数%以上であるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

楕円の比率 = (楕円の短軸) / (楕円の長軸)

【請求項 4】 少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で会合させてなる静電荷像現像用トナーの製造方法において、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50 \sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60 \sim 0.80$ の範囲の形状のものが 60 個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

楕円の比率 = (楕円の短軸) / (楕円の長軸)

【請求項 5】 少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で会合させた後に気流式乾燥装置を使用する静電荷像現像用トナーの製造方法において、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50 \sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60 \sim 0.80$ の範囲の形状のものが 60 個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複写機、プリンタ等に用いられる静電荷像現像用トナー及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真現像方式は種々の分野で利用されている。例えばモノクロ複写機のみならず、コンピュータの出力端末であるプリンタや、カラー複写機、カラープリンタ等の分野でも利用されている。これらの利用が進むにつれ、画像の品質に対する要求が高くなっている。

【0003】 画像品質の向上のため、トナーを小粒径化して画質を向上させる提案は種々あり、列挙にいとまがない。小粒径化に対応する技術としていわゆる重合法トナーが知られている。中でも特開昭 63-186253 号公報等示される樹脂粒子と着色剤粒子とを接合させてなる重合法トナーの製造法は、粒子形状を不定形化することが出来る技術である。しかし、この技術では不定形化することは可能であるが、形状の分布までも安定化することができず、形状分布があるために帯電性の分布が広くなり、現像性が安定せず、さらに転写でも帯電性の分布の影響を受け、転写効率が低下する問題を有している。

【0004】 又、粒径分布を小粒径化すると、粒子自体のキャリアに対する付着力は同じ帯電量でも粒子自体の重量が小さくなるため、結果として強くなる。そのため帯電性に分布を有するトナーでは、よりキャリア等の帯電付与部材からの脱離に差違を生じやすく、結果として現像性が安定せず、また転写では転写ムラなどの問題を生じやすくなる。さらに従来の小粒径化されたトナーでは、ファンデルワールス力の高いトナーが多く存在することになり、帯電付与性能が低下し、弱帯電性トナーの発生や、過帯電トナーの発生が起こる。

【0005】 この結果、長期に亘る使用では画像にカブリの発生が起こり、現像器或いは二成分現像に於けるキャリアに対する汚染等の問題を発生し、耐久性が低下する問題を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前記したごとく、小粒径化されたトナーについては、帯電の立ち上がりの問題がある。この問題を解決するために、例えば特開平 9-96919 号公報のようにトナー粒子の比表面積を増加し、帯電の立ち上がりを良くすることが検討されている。確かにこの方策により、帯電の立ち上がりはかなり良くなる。しかし、その場合でも、従来のトナーでは形状の均一性が不足しており、現像の安定性及び転写の安定性等での問題を有している。従って、性能の変動が大きく特に高解像度を要求される現像には、性能がまだ不十分であることがわかった。

【0007】 本発明の目的は、画像の高解像度化への要求に適合した、形状が均一でありしかも小粒径な静電荷像現像用トナーと、これを用いた高解像度を安定に且つ長期に亘って形成することができる画像形成方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは鋭意検討の結果、画像の高解像度化への要求に適合するために、単に小粒径化するのみではなく、形状の均一性を確保する方策を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】本発明の目的は、下記の構成の何れかを採ることにより達成される。

【0010】〔1〕 少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径が $3\sim 9\mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50\sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60\sim 0.80$ の範囲の形状のものが60個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0011】

楕円の比率＝（楕円の短軸）／（楕円の長軸）

〔2〕 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に接触させて顕像化する画像形成方法において、該現像剤は少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーを含んでなり、該トナーの体積平均粒径が $3\sim 9\mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50\sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60\sim 0.80$ の範囲の形状のものが60個数%以上であるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0012】

楕円の比率＝（楕円の短軸）／（楕円の長軸）

〔3〕 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に非接触状態で対向させて静電荷像現像用トナーのみを飛翔させて顕像化する画像形成方法において、該現像剤は少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーを含んでなり、該トナーの体積平均粒径が $3\sim 9\mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50\sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60\sim 0.80$ の範囲の形状のものが60個数%以上であるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0013】

楕円の比率＝（楕円の短軸）／（楕円の長軸）

〔4〕 少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で会合させてなる静電荷像現像用トナーの製造方法において、該トナーの体積平均粒径が $3\sim 9\mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50\sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60\sim 0.80$ の範囲の形状のものが60個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0014】

楕円の比率＝（楕円の短軸）／（楕円の長軸）

〔5〕 少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で会合させた後に気流式乾燥装置を使用する静電荷像現像用トナーの製造方法において、該トナーの体積平均

粒径が $3\sim 9\mu\text{m}$ であり、粒子形状が下記関係で示される楕円の比率が $0.50\sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ $0.60\sim 0.80$ の範囲の形状のものが60個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0015】すなわち、本発明では、形状を均一化することが出来るため、現像時の帯電性が均一となる。この結果、静電潜像に忠実に現像することができ、さらに転写も電位が安定したトナーが感光体上に存在しているために効率がよく、いわゆる「ハジキ」も無く、忠実な画像を支持体上に形成することができるものである。

【0016】上記した楕円の比率の定義から明らかな如く、楕円の比率とは最大径を直径とする円への充足度を示すものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す指標である。円形のものは1に近くなり、楕円（不定形も含む）になるほど数値が小さくなる。

【0017】本発明では、上記で定義されるトナー粒子の楕円の比率が $0.50\sim 0.85$ の範囲内にあり、且つ楕円の比率が $0.60\sim 0.80$ の範囲にあるトナー粒子が60個数%以上である静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする。

【0018】この楕円の比率は、走査型電子顕微鏡により500倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYSER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行う。この際500個のトナー粒子を使用して本発明の楕円の比率を下記算出式にて測定する。

【0019】

楕円の比率＝（楕円の短軸）／（楕円の長軸）

楕円の比率が 0.85 を超える粒子を含有する場合は（ここでいう含有するとは、上記した500個中に実質的に3個以上含有しているという意味である）、トナー粒子の形状が球形化してくるため、粉体としての流動性は高くなり、搬送性及び現像性などの点で利点はある。しかし、転写時にかえって転写ハジキを発生しやすくなり、転写での画質劣化が起こりやすい。一方、楕円の比率が 0.50 未満のトナー粒子を含有する場合には、不定形化が高くなり、現像性の低下が発生する。また、楕円の比率が $0.60\sim 0.80$ の範囲にあるトナーが60個数%未満であると、形状の異なる粒子の存在比率が拡大するため、帯電量などの分布が広がり、結果として転写などに悪影響があり、画質を向上することができない。尚、本発明では楕円の比率が $0.60\sim 0.80$ の範囲にあるものが、好ましくは80個数%以上、より好ましくは90個数%以上であるのがよい。

【0020】本発明のトナーを得るための製造方法に関しては、特に限定されるものではないが、いわゆる重合法で調製する方法が好ましく使用できる。

【0021】即ち、形状の安定化のためには、例えば、重合法で調製することである程度均一な形状を形成さ

せ、さらに乾燥時に流動状態で乾燥することによって、トナー粒子の形状をさらに均一化することができる。

【0022】重合法としては、樹脂を調製するための重合性単量体中に着色剤や離型剤などのトナー構成成分を分散し、ついで水中に懸濁した後にその懸濁粒子を重合させてトナーを得る懸濁重合法や、乳化重合で樹脂粒子を調製し、その樹脂粒子と着色剤などのトナー構成成分の分散液とを混合して粒子を合一させて調製するいわゆる乳化会合型のいずれでもよい。

【0023】一般的には、より好適なのは乳化会合型である。懸濁重合法では粒子の形状が球形になるため、その後に粉碎などの工程が必要となり、その際の衝撃力により形状の均一性が損なわれるという問題が発生することがある。

【0024】本発明の構成を得るためには、形状としていわゆる不定形化しているもので、且つ、形状が均一であることが好ましい。特に重合法で調製された粒子を乾燥する際に、粒子を気流中で加熱乾燥する方法を採用することで、本発明の構成をよりよく達成することができる。

【0025】この理由は明確では無いが、過剰に水分が存在した状態で気流中で加熱乾燥すること、極微小領域で水分によって膨潤した部分が加熱されることで形状変化が発生し、結果として形状が均一になっていくものと推定される。この加熱を行う場合には、減率乾燥段階で気流中加熱処理を行うことが好ましい。

【0026】この際に重合粒子に対して10重量%以上水が存在していることがより好ましい。この理由としては、気流中での加熱を行うため、粒子自体が高い温度になってしまうと形状が球形化することや、表面の組成に変化が起こる等の問題を生じる場合があり、粒子自体が軟化するような高い温度にならないためにも水分を10重量%以上含有しているものを使用することが好ましい。この方法では粒子自体が軟化する温度にまで上昇することがなく、形状の球形化自体が促進されない。

【0027】なお、水分含有量の上限としては特に限定されるものでは無いが、50重量%である。この程度の量より水が過多に存在している場合には、熱の伝達が不足し、形状を均一化することが困難になることもある。

【0028】本発明で好ましく用いることが出来る気流乾燥装置の例としては、いわゆるスプレードライ装置、振動流動層乾燥機、高速流動乾燥機、フラッシュジェットドライヤーなどがある。この場合、気流の温度としては、30～200℃がよい。

【0029】以下、本発明につき関連技術を含めて更に説明する。

【0030】1. 本発明の静電荷現像用トナー
本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、上記樹

脂と着色剤を主成分とするトナー粒子（これを着色粒子ということもある）に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0031】本発明のトナーは、前記したごとく特に限定するものではないが、例えば、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合体粒子を製造し、その後に、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で製造することができる。会合の際にトナーの構成に必要な離型剤や着色剤などの分散液と混合して会合させて調製する方法や、単量体中に離型剤や着色剤などのトナー構成成分を分散した上で乳化重合する方法などがあげられる。尚、ここで会合とは樹脂粒子及び着色剤粒子が複数個融着することを示す。

【0032】さらには、懸濁重合法で調製することもできるが、その際には形状を不定形化する必要があることから、重合粒子に対して機械的な衝撃力を付与して不定形化した後に形状を制御することが必要である。

【0033】本発明のトナーを製造する方法は、特に上述の様に限定されるものではないが、好適には特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法で粒子を形成させた後加熱処理する方法が好ましい。すなわち、樹脂及び着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させ、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥する事により、本発明のトナーを形成することができる。尚、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

【0034】具体的には、樹脂を構成する単量体として使用されるものは、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシ

ル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0035】また、樹脂を構成する単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等があげられる。

【0036】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0037】これら単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油性重合開始剤を用いることができる。この油性重合開始剤としてはアゾイソブチロニトリル、ラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等が使用できる。また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0038】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20～90℃のものが好ましく、軟化点が80～220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱

量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1000～100000、重量平均分子量(Mw)で2000～1000000のものが好ましい。さらに、分子量分布として、Mw/Mnが1.5～100、特に1.8～70のものが好ましい。

【0039】使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等があげられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。

【0040】これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分及び分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学 17、601(1960)日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度変えて添加し、その分散液の ζ (ゼータ)電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0041】本発明の凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、さらに好ましくは1.5倍以上添加することがよい。

【0042】無限溶解する溶媒とは、すなわち水に対して無限溶解する溶媒を示し、この溶媒は、本発明に於いては形成された樹脂を溶解させないものが選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類をあげることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコールが好ましい。

【0043】この無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1～300体積%が好ましい。

【0044】なお、形状を均一化させるためには、着色粒子を調製し、濾過した後粒子に対して10重量%以上の水が存在したスラリーを流動乾燥させることが好ま

しいが、この際、特に重合体中に極性基を有するものが好ましい。この理由としては、極性基が存在している重合体に対して存在している水が多少膨潤する効果を発揮するために、形状の均一化が特に図られやすいものと考えられる。

【0045】本発明のトナーに使用する着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック・ランプブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガーン銅-アルミニウム、マンガーン銅-錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。

【0046】染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC. I. ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C. I. ピグメントオレンジ31、同43、C. I. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10~200nm程度が好ましい。

【0047】着色剤の添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加することで凝集させる段階で添加し重合体を着色する方法や、単量体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合し、着色粒子とする方法等を使用することができる。なお、着色剤は重合体を調製する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0048】さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量=1500~9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。

【0049】また、荷電制御剤としてアゾ系金属錯体、4級アンモニウム塩等を用いてもよい。

【0050】また、流動性付与の観点から、無機微粒子、有機微粒子を重合して得られた粒子をトナー粒子（着色粒子）に外部添加してもよい。この場合、無機微

粒子の使用が好ましく、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。

【0051】本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3~9 μ mのものである。この粒径は、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。また、トナー粒子（着色粒子）の体積平均粒径はコールターカウンターTA-II或いはコールターマルチサイザーで測定されるものである。

【0052】本発明のトナーは、例えば磁性体を含ませて一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合等が考えられ、いずれも好適に使用することができるが、本発明ではキャリアと混合して使用する二成分現像剤として使用することがより好ましい。

【0053】二成分現像剤を構成するキャリアとしては鉄、フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、あるいは磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で20~150 μ mが好ましい。また、被覆するための樹脂としては特に限定されるものではないが、例えばスチレン-アクリル樹脂またはシリコーン樹脂をあげることができる。

【0054】2. 画像形成方法本発明のトナーが使用できる現像方式としては特に限定されない。接触現像方式あるいは非接触現像方式等に好適に使用することができる。特に本発明のトナーは、高い帯電立ち上がり性を有しており、非接触現像方法に有用である。すなわち、非接触現像方法では現像電界の変化が大きいことから、微少な帯電の変化が大きく現像自体に作用する。しかし、本発明のトナーは帯電立ち上がり性が高いことから、帯電の変化が少なく、安定した帯電量を確保することができるため、非接触現像方法でも安定した画像を長期に渡って形成することができる。

【0055】接触方式の現像としては、本発明のトナーを有する現像剤の層厚は現像領域に於いて0.1~8mm、特に、0.4~5mmであることが好ましい。また、感光体と現像剤担持体との間隙は、0.15~7mm、特に、0.2~4mmであることが好ましい。

【0056】また、非接触系現像方式としては、現像剤担持体上に形成された現像剤層と感光体とが接触しないものであり、この現像方式を構成するために現像剤層は薄層で形成されることが好ましい。この方法は現像剤担持体表面の現像領域で20~500 μ mの現像剤層を形成させ、感光体と現像剤担持体との間隙が該現像剤層よりも大きい間隙を有するものである。この薄層形成は磁気の力を使用する磁性ブレードや現像剤担持体表面に現

像剤層規制棒を押圧する方式等で形成される。さらに、ウレタンブレードや燐青銅板等を現像剤担持体表面に接触させ現像剤層を規制する方法もある。押圧規制部材の押圧力としては $1 \sim 15 \text{ g f/mm}$ が好適である。押圧力が小さい場合には規制力が不足するために搬送が不安定になりやすく、一方、押圧力が大きい場合には現像剤に対するストレスが大きくなるため、現像剤の耐久性が低下しやすい。好ましい範囲は $3 \sim 10 \text{ g f/mm}$ である。現像剤担持体と感光体表面の間隙は現像剤層よりも大きいことが必要である。さらに、現像に際して現像バイアスを付加する場合、直流成分のみ付与する方式でも良いし、交流バイアスを印加する方式のいずれでも良い。

【0057】現像剤担持体の大きさとしては直径が $10 \sim 40 \text{ mm}$ のものが好適である。直径が小さい場合には現像剤の混合が不足し、トナーに対して充分な帯電付与を行うに充分な混合を確保することが困難となり、直径が大きい場合には現像剤に対する遠心力が大きくなり、トナーの飛散の問題を発生しやすい。

【0058】以下、非接触現像方式の一例を図1を用いて説明する。

【0059】図1は、本発明の画像形成方法に好適に使用できる非接触現像方式の現像部の概略図であり、1は感光体、2は現像剤担持体、3は本発明のトナーを含有する二成分現像剤、4は現像剤層規制部材、5は現像領域、6は現像剤層、7は交番電界を形成するための電源である。

【0060】本発明のトナーを含有する二成分現像剤はその内部に磁石2Bを有する現像剤担持体2上に磁気力により担持され、現像スリーブ2Aの移動により現像領域5に搬送される。この搬送に際して、現像剤層6は現像剤層規制部材4により、現像領域5に於いて、感光体1と接触することがないようにその厚さが規制される。

【0061】現像領域5の最小間隙(Ds d)はその領域に搬送される現像剤層6の厚さ(好ましくは $20 \sim 500 \mu\text{m}$)より大きく、例えば $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度である。交番電界を形成するための電源7は、周波数 $1 \sim 10 \text{ kHz}$ 、電圧 $1 \sim 3 \text{ kV p-p}$ の交流が好ましい。電源7には必要に応じて直流を交流に直列に加えた構成であってもよい。その場合、直流電圧としては $300 \sim 800 \text{ V}$ が好ましい。

【0062】本発明のトナーをカラー画像形成方式へ適用する場合、感光体上へ単色の画像を形成しつつ逐次画像支持体へ転写する方式(これを逐次転写方式とし、図2に示す)、あるいは感光体上に複数回単色画像を現像しカラー画像を形成した後一括して画像支持体へ転写する方式(これを一括転写方式とし、図3に示す)等の方式があげられる。

【0063】本発明に於いて使用される現像剤担持体としては、担持体内部に磁石を内蔵したものが多く用いら

れ、現像剤担持体表面を構成するものとしてはアルミニウムや表面を酸化処理したアルミニウムあるいはステンレス製のものが用いられる。

【0064】上述した各種方式で感光体上に形成されたトナー像は、転写工程により紙等の転写材に転写される。転写方式としては特に限定されず、いわゆるコロナ転写方式やローラー転写方式等種々の方式を採用することができる。

【0065】トナー像を転写材に転写した後、感光体上に残留したトナーはクリーニングにより除去され、感光体は次のプロセスに繰返し使用される。

【0066】本発明に於いてクリーニングする機構に関しては特に限定されず、ブレードクリーニング方式、磁気ブラシクリーニング方式、ファークラシクリーニング方式などの公知のクリーニング機構を任意に使用することができる。これらクリーニング機構として、好適なものはいわゆるクリーニングブレードを用いたブレードクリーニング方式である。

【0067】本発明に使用される好適な定着方法は、熱ロール定着方式があげられる。

【0068】この定着方式では、多くの場合表面にテトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレンパーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体類等を被覆した鉄やアルミニウム等で構成される金属シリンダー内部に熱源を有する上ローラーとシリコンゴム等で形成された下ローラーとから形成されている。熱源としては、線状のヒーターを有し、上ローラーの表面温度を $120 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度に加熱するものが代表例である。定着部に於いては上ローラーと下ローラー間に圧力を加え、下ローラーを変形させ、いわゆるニップを形成する。ニップ幅としては $1 \sim 10 \text{ mm}$ 、好ましくは $1.5 \sim 7 \text{ mm}$ である。定着線速は $40 \text{ mm/sec} \sim 400 \text{ mm/sec}$ が好ましい。ニップが狭い場合には熱を均一にトナーに付与することができなくなり、定着のムラを発生する。一方でニップ幅が広い場合には樹脂の溶融が促進され、定着オフセットが過多となる問題を発生する。

【0069】定着クリーニングの機構を付与して使用してもよい。この方式としてはシリコンオイルを定着の上ローラーあるいはフィルムに供給する方式やシリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェッジ等でクリーニングする方法が使用できる。

【0070】

【実施例】次に本発明の態様を実施例にて更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0071】1. 重合体スラリーの作製

スチレン 98.1 g 、 n -ブチルアクリレート 18.4 g 、メタクリル酸 6.1 g 、 t -ドデシルメルカプタン 3.3 g 、脱気済み純水 850 ml を添加した後に、窒素気流下攪拌を行いながら 80°C まで昇温した。つい

で、過硫酸カリウム 4.1 g を溶解した純水 200 ml を加え、80℃にて6時間反応させ、重合体粒子分散液を調製した。これを「重合体粒子分散液 1」とする。

【0072】低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝3200）を熱を加えながら水中に界面活性剤により乳化させた固形分濃度＝20重量%の乳化分散液を調製した。室温にて、この低分子量ポリプロピレン乳化分散液 43 g を、前記「重合体分散液 1」に加え、さらにカーボンブラックを界面活性剤で分散した分散液（カーボンブラック濃度＝10重量%）100 ml を加え分散液を調製した。

【0073】この分散液 600 ml に対して 2.7 モル%の塩化カリウム水溶液を 160 ml 添加し、さらにイソプロピルアルコール 94 ml 及びポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド平均重合度は 10 である）5.4 g を溶解した純水 40 ml を添加した。その後、85℃まで昇温し、6時間反応させた。ついで反応終了後、反応液を濾過、水洗を実施した。このものを「重合体スラリー 1」とする。このものの乾燥減量法で測定した水分量は 38 重量%であった。

【0074】さらに、濾過条件を変更して水分量の異なる重合体スラリー（重合体スラリー 2～4）を調製し *

* た。また、会合条件を変更し、形状を変化させた重合体スラリー（重合体スラリー 5～8）を調製した。

【0075】

【表 1】

| 重合体番号 | 水分 |
|-----------|--------|
| 重合体スラリー 1 | 37 重量% |
| 重合体スラリー 2 | 21 重量% |
| 重合体スラリー 3 | 46 重量% |
| 重合体スラリー 4 | 76 重量% |
| 重合体スラリー 5 | 41 重量% |
| 重合体スラリー 6 | 40 重量% |
| 重合体スラリー 7 | 39 重量% |
| 重合体スラリー 8 | 37 重量% |

【0076】について、そのスラリーを流動層乾燥機を使用して乾燥した。乾燥条件を下記表に示す。

【0077】供給空気温度とは流動層乾燥機へ粒子を浮遊させるために供給される空気の温度を示し、出口空気温度とは、排出される空気温度であり、乾燥終了時の温度を示す。

【0078】

【表 2】

| 重合体番号 | スラリー | 供給空気温度 | 出口空気温度 |
|-------|-----------|--------|--------|
| 重合体 1 | 重合体スラリー 1 | 65℃ | 55℃ |
| 重合体 2 | 重合体スラリー 2 | 65℃ | 55℃ |
| 重合体 3 | 重合体スラリー 3 | 65℃ | 55℃ |
| 重合体 4 | 重合体スラリー 4 | 65℃ | 55℃ |
| 重合体 5 | 重合体スラリー 1 | 80℃ | 80℃ |
| 重合体 6 | 重合体スラリー 5 | 65℃ | 55℃ |
| 重合体 7 | 重合体スラリー 6 | 65℃ | 55℃ |
| 重合体 8 | 重合体スラリー 8 | 65℃ | 55℃ |

【0079】さらに、重合体の楕円の比率を求めた。楕円の比率は走査型電子顕微鏡で 500 倍の写真を撮影し、その写真をもとにして 500 個の粒子について S I ※

※ A により楕円の比率を算出したものである。

【0080】

【表 3】

| 重合体番号 | 楕円の比率 | 楕円の比率が 0.60～0.8 の粒子比率 | 体積平均粒径 (μm) | 備考 |
|-------|-----------|-----------------------|-------------|------|
| 重合体 1 | 0.61～0.72 | 100 個数% | 6.9 | 本発明用 |
| 重合体 2 | 0.57～0.81 | 87 個数% | 6.7 | 本発明用 |
| 重合体 3 | 0.56～0.82 | 83 個数% | 6.8 | 本発明用 |
| 重合体 4 | 0.54～0.83 | 78 個数% | 7.2 | 本発明用 |
| 重合体 5 | 0.71～0.89 | 45 個数% | 6.5 | 比較用 |
| 重合体 6 | 0.45～0.72 | 62 個数% | 6.3 | 比較用 |
| 重合体 7 | 0.56～0.75 | 83 個数% | 6.9 | 本発明用 |
| 重合体 8 | 0.61～0.82 | 93 個数% | 6.8 | 本発明用 |

【0081】上記「重合体 1」～「重合体 8」に対して疎水性シリカ（一次数平均粒子径＝12 nm）を 1 重量%添加し、トナーを得た。これらを「トナー 1」～「トナー 8」とする。

【0082】評価（非接触現像方式）

評価は上記トナーをスチレン-アクリル樹脂で被覆した体積平均粒径が 50 μm のフェライトキャリアと混合し、トナー濃度が 7 重量%の現像剤を調製して使用した。なお、上記「トナー 1」～「トナー 8」に対応する現像剤を「現像剤 1」～「現像剤 8」とする。

【0083】評価は、コニカ社製デジタルカラー複写機 Konica 9028 を改造して使用した。条件は下記に示す条件である。感光体としては積層型有機感光体を使用した。

【0084】

感光体表面電位 = -550V

DCバイアス = -250V

ACバイアス = $V_{p-p} : -50 \sim -450V$

交番電界周波数 = 1800Hz

Dsd = 300 μ m

押圧規制力 = 10gf/mm

押圧規制棒 = SUS416 (磁性ステンレス製) / 直径3mm

現像剤層厚 = 150 μ m

現像スリーブ径 = 20mm

なお、定着器の構成は、表面をテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で被覆した直径30mmのヒーターを中央部に内蔵した円柱状の鉄を上ローラーとして有し、表面が同様にテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体で被覆したシリコンゴムで構成された直径30mmの下ローラーを有している。線圧は0.8kg/cmに設*

* 定され、ニップの幅は4.3mmとした。この定着器を使用して、印字の線速を90mm/secに設定した。なお、定着器のクリーニング機構としてはフッ素系シリコンオイルを含浸したパッドを装着して使用した。

又、定着器の表面温度は180℃とした。

【0085】使用する転写紙としては連量が55kgの用紙を使用し、縦方向に画像を形成した。また、画像形成条件としては常温常湿環境(25℃/55%RH)にて実施した。評価項目として、細線の再現性による画像の鮮鋭性を評価した。この評価は、1mmあたりに再現できる細線の本数で評価するもので、転写紙の搬送方向に対して縦方向の細線と横方向の細線との両方について評価した。実際には10倍のルーペにて画像を比較し、線が断続していないで連続して形成された状態で判別できる最大の1mmあたりの本数を比較した。

【0086】さらに、5%画素率の画像を用いて連続で10万枚の印字を常温常湿環境にて実施し、10万枚印字後の画像についても同様の評価を実施した。

【0087】結果を下記に示す。

【0088】

【表4】

| 現像剤番号 | 細線本数(初期) | | 細線本数(10万枚後) | | 備 考 |
|-------|----------|------|-------------|------|------|
| | 縦方向 | 横方向 | 縦方向 | 横方向 | |
| 現像剤1 | 7.0本 | 7.0本 | 7.0本 | 6.5本 | 本発明用 |
| 現像剤2 | 7.0本 | 6.5本 | 6.5本 | 6.5本 | 本発明用 |
| 現像剤3 | 6.5本 | 6.5本 | 6.0本 | 6.0本 | 本発明用 |
| 現像剤4 | 6.0本 | 6.0本 | 6.0本 | 5.5本 | 本発明用 |
| 現像剤5 | 4.5本 | 3.5本 | 3.5本 | 3.0本 | 比較用 |
| 現像剤6 | 4.5本 | 4.0本 | 3.5本 | 3.0本 | 比較用 |
| 現像剤7 | 6.5本 | 6.0本 | 6.0本 | 5.5本 | 本発明用 |
| 現像剤8 | 7.0本 | 7.0本 | 7.0本 | 6.5本 | 本発明用 |

【0089】表4から明らかな如く、本発明のものは解像力において優れていることがわかる。

【0090】評価(接触現像方式)

続いて接触現像方式での評価を実施した。評価は上記トナーをスチレン-アクリル樹脂で被覆した体積平均粒径が65 μ mのフェライトキャリアと混合し、トナー濃度が5重量%の現像剤を調製して使用した。なお、上記「トナー1」～「トナー8」に対応する現像剤を「現像剤9」～「現像剤16」とする。

【0091】評価は、コニカ社製デジタルカラー複写機 Konica 9028 を改造して使用した。条件は下記に示す条件である。感光体としては積層型有機感光体を使用した。

【0092】

感光体表面電位 = -700V

DCバイアス = -500V

Dsd = 600 μ m

現像剤層規制 = 磁性H-Cut方式

現像剤層厚 = 700 μ m

現像スリーブ径 = 40mm

尚、定着器の構成は、表面をテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で被覆した直径30mmのヒーターを中央部に内蔵した円柱状の鉄を上ローラーとして有し、表面が同様にテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体で被覆したシリコンゴムで構成された直径30mmの下ローラーを有している。線圧は0.8kg/cmに設定され、ニップの幅は4.3mmとした。この定着器を使用して、印字の線速を90mm/secに設定した。なお、定着器のクリーニング機構としてはシリコンオイルを含浸したパッドを装着して使用した。又、定着器の表面温度は180℃とした。

【0093】使用する転写紙としては連量が55kgの用紙を使用し、縦方向に画像を形成した。また、画像形

成条件としては常温常湿環境（25℃／55％RH）にて実施した。評価項目として、細線の再現性による画像の鮮鋭性を評価した。この評価は、1mm当りに再現できる細線の本数で評価するもので、転写紙の搬送方向に対して縦方向の細線と横方向の細線との両方について評価した。実際には10倍のルーペにて画像を比較し、線が断続していないで連続して形成された状態で判別で*

* きる最大の1mm当たりの本数を比較した。

【0094】さらに、5％画素率の画像を用いて連続で10万枚の印字を常温常湿環境にて実施し、10万枚印字後の画像についても同様の評価を実施した。

【0095】結果を下記に示す。

【0096】

【表5】

| 現像剤番号 | 細線本数（初期） | | 細線本数（10万枚後） | | 備 考 |
|--------|----------|------|-------------|------|------|
| | 縦方向 | 横方向 | 縦方向 | 横方向 | |
| 現像剤 9 | 6.5本 | 6.5本 | 6.5本 | 6.5本 | 本発明用 |
| 現像剤 10 | 6.5本 | 6.0本 | 6.5本 | 6.0本 | 本発明用 |
| 現像剤 11 | 6.0本 | 6.0本 | 6.0本 | 5.5本 | 本発明用 |
| 現像剤 12 | 5.5本 | 5.5本 | 5.5本 | 5.5本 | 本発明用 |
| 現像剤 13 | 4.0本 | 3.5本 | 3.5本 | 3.0本 | 比較用 |
| 現像剤 14 | 4.0本 | 4.0本 | 3.5本 | 3.5本 | 比較用 |
| 現像剤 15 | 6.5本 | 6.0本 | 6.5本 | 6.0本 | 本発明用 |
| 現像剤 16 | 6.5本 | 6.5本 | 6.5本 | 6.5本 | 本発明用 |

【0097】表5から明らかな如く、本発明のものは接触現像方式においても解像力が優れていることがわかる。

【0098】

【発明の効果】本発明により、画像の高解像度化への要求に適合した、形状が均一でありしかも小粒径な静電荷像現像用トナーと、これを用いた高解像度を安定に且つ長期に亘って形成することができる画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非接触現像方式の一例を示す概略図。

【図2】逐次転写方式の一例を示す概略図。

【図3】一括転写方式の一例を示す概略図。

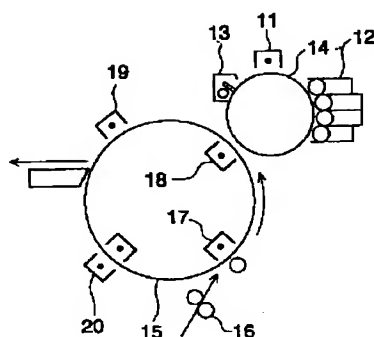
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 現像剤担持体
- 2A 現像スリーブ

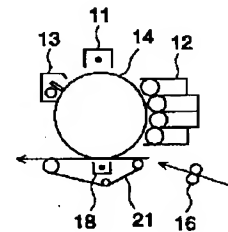
※ 2B 磁石

- 20 3 二成分現像剤（本発明のトナー含有）
- 4 現像剤層規制部材
- 5 現像領域
- 6 現像剤層
- 7 交番電界を形成するための電源
- 11 帯電器
- 12 現像器（現像ユニット）
- 13 クリーニングユニット
- 14 感光体ドラム
- 15 転写ドラム
- 16 搬送ユニット
- 17 吸着極
- 18 転写極
- 19 剥離極
- 20 除電極
- ※ 21 搬送部

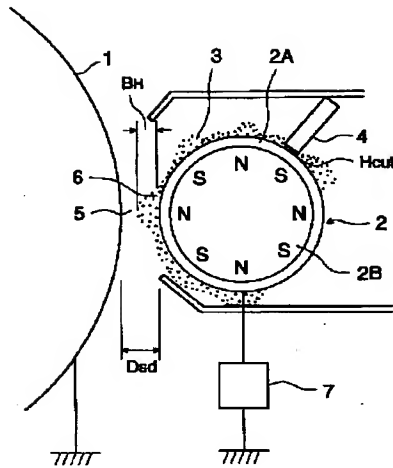
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 白勢 明三
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA15 AB03 EA05 EA07
2H031 AD01 AD03 BA01 BA03 BA08
CA10 CA11 CA13 FA01
2H077 AD06 AD13 AD17 AD23 AD36
BA07 EA01 EA13 EA14 EA15
EA16 FA22 FA23 FA26 GA12